

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Japanese Laid-Open Patent

Laid-open Number: Sho 55-29154

Laid-open Date: March 1, 1980

Application Number: Sho 53-102516

Filing Date: August 23, 1978

Applicant: Shunpei Yamazaki

1. Title of the Invention

Semiconductor Device

2. Scope of the Claim

1. A semiconductor device, characterized by the provision of at least two non-single-crystalline semiconductors on a substrate, having different energy bands that are continued or substantially continued in a boundary or a boundary region by changing the stoichiometric ratio of said semiconductor layers.

2. The semiconductor device according to claim 1, characterized in that the semiconductors have at least one of PN junction, PI junction, NI junction, PP junction, NN junction, II junction, and Schottky junction therein.

3. The semiconductor device according to claim 1, wherein the energy band of the semiconductor layers which develops photoelectromotive force is gradually reduced or substantially gradually reduced from a surface of the semiconductor layers onto which a light is irradiated toward a depthwise direction

thereof.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a semiconductor device, characterized by the provision of two non-single-crystalline semiconductors having different energy bands (for simplicity, energy band is hereinafter referred to as Eg, which is also used hereinafter to mean energy band width or energy gap), the conductive band (hereinafter referred to as CB) or valence band (hereinafter referred to as VB) of which being continuous or substantially continuous in a boundary or boundary region of the semiconductors by changing the stoichiometric ratio of two semiconductors.

The present invention relates to a semiconductor device in which non-single-crystalline semiconductors of the same conductivity type or of different conductivity types are junctioned so as to emit a light or, to the contrary, so as to develop a photoelectromotive force when the light is irradiated onto the junction.

The present invention relates to a semiconductor device which is produced by providing the non-single-crystalline semiconductors on a flexible film-type substrate and which, thus, can be continuously mass-produced at a low cost.

The present invention relates to a semiconductor device, in a boundary or boundary region of which two semiconductors having different energy bands have a junction of different

conductivity type such as PN junction, PI junction, NI junction, and Schottky junction, and a junction of the same conductivity type such as NN junction, PP junction, and II junction, or multiple junction thereof.

Further, the present invention relates to a semiconductor device with photoelectric effect which develops photoelectromotive force when light is irradiated onto the junction portion and which forms a photo cell, in particular, a solar cell, or, which emits visible light of a specific wavelength or white light when electric current flows in the junction portion.

The present invention relates to a semiconductor device comprising two semiconductors which device does not have specific interface states caused by boundary or junction therein or in which the interface states are practically electrically negligible and substantially does not exist at or near the boundary of the two semiconductors, or at or near PN junction, PI junction NI junction, Schottky junction, or multiple junction thereof. Still further, the present invention relates to a semiconductor device to which, in order to attain the above, hydrogen such as hydrogen and deuterium or halogenide such as chlorine and bromine is added at the concentration of 0.1 to 200% so as to neutralize or balance the interface states or the recombination center of charge.

According to the present invention, the two non-single-

crystalline semiconductors are a semiconductor such as silicon and germanium, a group IV-IV compound semiconductor such as silicon carbide, germanium carbide, and germanium silicide, or a group III-V compound semiconductor such as GaAs, GaAlAs, GaP, and BP.

Further, according to the present invention, at least two of the above semiconductors having different E_g are stoichiometrically mixed to make CB or VB be continuous in view of energy. In addition, the present invention relates to a semiconductor device in which carbon, hydrogen, or nitrogen of an amount stoichiometrically determined to some extent as a dopant is added at the boundary or boundary region.

Conventionally, when single-crystalline semiconductors having different energy band are junctioned, what is called hetero-junction is formed at the boundary. For example, when GaP and GaAs are junctioned, since both of them are single-crystalline, unconformable stepwise hetero-junction shown in Fig. 1 is formed on the surface of the two energy gaps (hereinafter referred to as E_{gs}). Due to the unconformity, when, for example, $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ (1) and GaAs (2) are junctioned, not only a notch (3) and a jump (4) but also interface states (5) are generated. Due to the interface states (hereinafter referred to as N_s), at the junction portion, carrier as an electron or a hole is recombined through N_s and is lost.

As a result, a conventional semiconductor device has

serious problems that the lifetime of carriers is shortened and that, when a semiconductor device employing the junction is used to attain a specific action such as development of photoelectromotive force, charge excited by light is lost before it develops photoelectromotive force. In addition, when the semiconductor device is used to emit light making use of electric current flow, since an electron and a hole recombine via the interface states, which is referred to as indirect transition, there is a serious problem that visible light is not emitted and only heat is generated. Further, when characteristics of PN junction diode are required, since the withstand pressure of reverse direction characteristics is small, the semiconductor device is merely a soft-break-down-type diode. Fig. 1(A) shows a case of NP junction. Fig. 1(B) shows a case of NN junction. In the case of Fig. 1(B), there is a serious problem that, in addition to Ns (7), a spike (6) is generated which is a barrier to movement of electrons. According to the present invention, such a notch, a jump, and a spike are prevented. The object of the present invention is to vary, in view of energy, continuously one or both of CB and VB of the energy band at this junction portion. Further, the present invention is characterized in that Ns caused by dangling bonds and crystal defects which inevitably exist due to lattice defects on the surface of conventional hetero-junction is removed or extremely reduced.

Since a semiconductor device according to the present invention is structured to have continuous junction in view of energy band, such a semiconductor device can extremely rapidly develop into a new semiconductor device utilizing the difference of the energy bands.

The present invention is now described in the following with reference to embodiments.

The base of the present invention is to disperse stoichiometrically evenly each component of an amorphous (genuine amorphous or polycrystalline in the short range order of 5 to 100 Å) semiconductor having one conductivity type and a polycrystalline semiconductor in which crystals are above 100 Å having one conductivity type (these two kinds of semiconductors are hereinafter generically referred to as non-single-crystalline semiconductors) made of, for example, silicon, germanium, or silicon carbide, or each component of one of the above semiconductors and a compound semiconductor such as GaAlAs. Here, even dispersion means that stoichiometric waves of the components are in the direction of locally interacting with each other. It is necessary for the non-single-crystalline semiconductors to have two waves that are even, and have the enough regularity or the characteristics of a crystal to determine Eg. An embodiment of the present invention is now described in the following.

In the present embodiment, the used substrate is either

what is called a hard substrate made of, for example, metal, semiconductor, insulator, or a composite of insulator such as glass and ceramic and, for example, a metal film with which the insulator is partially or totally coated, or, a flexible film-type substrate the thickness of which is 0.2 to 200 μ , in particular 1 to 10 μ made of, for example, FEP plastics, Kapton, Mylar, polyimide, celluloid, vinyl chloride, or polyurethane or composite substrate of the above flexible film-type substrate and a metal film with which the substrate is coated (what is called a soft substrate). (In the present embodiment, the above substrates are generically referred to as a substrate.) The flexible film-type substrate (soft substrate) has characteristics that it can be in the shape of a roll in mass-production and the cost of the material of the substrate is very low. In addition, in case of a single-crystalline semiconductor layer, when it is made in the shape of a roll or when they are conveyed, its reliability may be spoiled by, for example, cracking, while in case of a semiconductor layer according to the present invention, since it is non-single-crystalline such as amorphous, they are flexible and thus ideal. In the embodiment of the present invention, for example, silicon is formed on the substrate in a layer structure, that is, as a coat, using silicide gas such as silane and dichlorosilane. In order to attain this, on the inlet side of a reactor made of heat-resisting glass such as

quartz or stainless steel, silicide gas such as silane and dichlorosilane, carrier gas such as hydrogen and hydrogen chloride, and a dopant which determines the conductivity of N type semiconductor such as phosphorus and arsenic using phosphine or arsine or a dopant which determines the conductivity of P type semiconductor such as aluminum, gallium, and boron using aluminum chloride, gallium chloride, or diborane are introduced. In addition, carbide, nitride, and oxide gases such as methane, ammonia, and oxygen can be fed. The gases in the reactor are exhausted by a vacuum pump, which can evacuate the reactor up to 0.001 torr. A substrate supported by a susceptor was inserted into the reactor. Next, the reactor was evacuated to 0.1 to 10 torr. Then, the substrate was heated by high-frequency heating of 1 to 50 MHz or by such high-frequency heating in conjunction with radiation heating to excite or decompose the reactive gases. The high-frequency energy was given so as to promote voltage excitation to chemically sufficiently excite bonds of the dopants or of the semiconductor material. The reactive gases formed a coat on the substrate. Here, depending on the temperature of the substrate, the coat was amorphous when the temperature was the room temperature to 500°C and was polycrystalline when the temperature was 350°C to 900°C. When the substrate is monocrystalline and the coat on the substrate grows as an epitaxial layer with the temperature being above 900°C, the

coat is single-crystalline. Experiments proved that it was impossible to make such a single-crystalline semiconductor to have the structure of the present invention. The primary feature of the present invention is to use a non-single-crystalline coat. If a dopant such as phosphorus and arsenic which shows N type conductivity in a semiconductor is doped in the non-single-crystalline coat using phosphine (PH_3) or arsine (ASH_3) at the concentration of 10^{14} to $5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$, an N type semiconductor is obtained.

On the other hand, if aluminum chloride (AlCl_3), gallium chloride (GaCl_3), or diborane (B_2H_6) at the above concentration is doped, a P type semiconductor is obtained. The dopants of the above two conductivity types were doped at the same time and introduction of the silicide gas was decreased or stopped as necessity requires to form a compound semiconductor, and a boundary region of the present invention where E_g was continuous was provided between the two semiconductors. Further, in case these dopants were not at all doped, the semiconductors became intrinsic or substantially intrinsic by being contaminated with impurity at the background level of the device. Hydrogen, deuterium or halogenide such as chlorine is added to the non-single-crystalline coat at the concentration of 0.2 to 200% in addition to the material forming the semiconductors, i. e., silicon.

They bond to dangling bonds which tend to remain after the

semiconductor layer is formed to suppress the generation of recombination center and have an action of electrical neutralization (inactivation). This addition of hydrogen or halogenide at the same time when the semiconductor layer was formed or after the coat was formed was a quite important element to put the present invention to industrially practical use.

With respect to the latter, dangling bonds were excited by high-frequency energy or microwave energy after the coat was formed, and then, hydrogen and so on which was made chemically active was added in the coat. Practically, the device of the present invention including a substrate and a semiconductor layer provided thereon was inserted to atmosphere such as hydrogen, the above-mentioned electrical energy was given to activate (excite) the atmosphere such as hydrogen, and the temperature was raised up to 500°C.

According to the present embodiment, the dopants which determine the conductivity type of either P type or N type and impurity such as hydrogen and halogenide were added by activating the hydrogen or halogenide at the same time as the reactive gas was electrically activated.

Of course, it is needless to say that, as disclosed in Japanese Patent Application No. SHO 53-86867 and 53-86868 (both invented by the inventor of the present invention), the semiconductor layer may be annealed with active hydrogen after

the semiconductor layer is formed. Further, in the present embodiment of the invention, carbon, nitrogen, and oxygen were evenly dispersed and added to the semiconductor. CH_4 and C_2H_6 were used to add carbon. Ammonia (NH_3) and hydrazine (N_2H_4) were used to add nitrogen. H_2O or O_2 were used to add oxygen. With regard to addition of mixture of the above, N_2O , NO_2 , alcohols such as CH_3OH , CO_2 , and CO may be inserted into the reactor using a carrier gas of oxygen or chlorine to add two or more of the above, for example, nitrogen and oxygen, or carbon and oxygen. Conventionally, when oxygen, nitrogen, and so on was added after a single-crystalline semiconductor coat was formed, the results were that silicon oxide ($E_g=8\text{eV}$) or silicon nitride ($E_g=5.5\text{eV}$) were obtained, which were merely insulators. However, when these were added either electrical-ly or, using electrical energy of high-frequency or microwave in conjunction with heat, at the same time when the silicon coat was formed, the energy band of the semiconductor could be of an intermediate value between 1.1 eV and 3 eV (in case of SiC), 5.5 eV (Si_2N_4), or 8 eV (SiO_2) according to the stoichiometric ratio of those which were added. The value of E_g of the coat was measured by photoluminescence or light excitation.

With the compound semiconductor, by varying the stoichio-metric mixture ratio of Ga, Al, P, and As, the value of E_g

could be arbitrarily decided between 1.3 eV and 3.5 eV (for example, GaAs 1.4 eV, GaAsP 1.9 eV, GaPI_n 2.3 eV, and AlPI_n 2.3 eV). Since both of such a compound semiconductor and another such compound semiconductor or both of such compound semiconductor and a semiconductor made of a single element such as silicon were non-single-crystalline semiconductors, there was no specific Ns existing only on the interface which was in, for example, hetero-junction. Further, the conductive band (CB) and valence band (VB) of the energy band of the semiconductor device using the semiconductors could be formed continuously stepwise (substantially continuously) or smoothly continuously (continuously).

By adjusting the coat forming speed to be 0.01 to 10 μ /minute and by adjusting the amount of doping the dopants by ON/OFF switch or step by step, Eg at this junction portion could be varied such that the boundary was a surface or the boundary region was a wide transition region. The important thing was that at the boundary or the boundary region between different Egs, though it partially depends on the method of production, Ns which exists in a in hetero-junction of a single crystalline semiconductor by lattice defects, was not observed, and that notches and spikes did not exist, or did not exist substantially in the conductive band or valence band which were the edges Eg. The reason is supposed to be that Eg was decided according to the stoichiometric mixture ratio and

that neutralizer such as hydrogen and halogenide was sufficiently added. The neutralizer may be N, O, C, S, and so on as long as their energy levels are not within Eg. The above embodiment uses vacuum CVD (chemical vapor deposition) or glow discharge. In case the energy band just near the surface of a semiconductor is varied, ion implantation may be used. For example, when oxygen, nitrogen, and carbon at the concentration of 10^{15} to 10^{22}cm^{-3} , for example, 10^{17}cm^{-3} were implanted in a semiconductor with the acceleration being 10 to 400 KeV, junction having continuous Eg according to Gaussian distribution in the depth of 500 to 1500Å could be obtained.

In the present invention, it is not necessary that one of the two semiconductors having different Egs is a pure semiconductor and the other is a semiconductor with a dopant. The other semiconductor may be a group III-IV compound semiconductor such as GaAlAsP. When Eg is varied by adding dopants, the semiconductors may use different amount of one dopant, for example, 10^{15} to 10^{18}cm^{-3} for one semiconductor and 0.01 to 30% for the other semiconductor. Further, it is needless to say that the semiconductors may use different dopants, for example, carbon of 10^{15} to 10^{22}cm^{-3} , for example 5 to 10% for one semiconductor and nitrogen or oxygen of 10^{15} to 10^{22}cm^{-3} , for example 5 to 10% for the other semiconductor. As can be seen clearly with the above-mentioned theory, embodiment, and result, according to the present invention, at or near the

junction portion of semiconductors which is very important for the operation of the semiconductors, a notch, a spike and so on and Ns peculiar to the interface are removed which are conventionally produced by junctioning the two materials having different Eg and which are not desirable. In other words, factors essentially due to making a junction with two materials, the lattice constants of which are different from each other, are removed. Therefore, the gist of the present invention is that the semiconductors are non-single-crystal-line semiconductors in which lattice defects in microscopical meaning are eliminated. Since the semiconductors were such non-monocrystalline semiconductors and the recombination center was neutralized by hydrogen or halogenide, a semiconductor device in which the energy gap is varied continuously according to the stoichiometric mixture ratio, that is, a semiconductor device having continuous junction could be obtained.

Fig. 2 shows embodiments having different Egs. In (A), the junction portion is the boundary. (11) is an N type semiconductor with W-Eg (wide energy gap). (13) is a P type semiconductor with N-Eg (narrow energy gap). In the boundary region, both CB (15) and VB (15') transition smoothly. In (B), (11) is a P type semiconductor with W-Eg and (14) is a P type semiconductor with N-Eg. Similarly, the conductivity type of (C) is P. (D) shows NP junction. (E) shows smooth NP

junction. (F) shows stepwise NP junction.

CB (20) is continuous while VB(20') is substantially continuous.

Fig. 3 shows semiconductors each having two junctions. (A) shows an NPN transistor of W-L-W. In the P type region of L, recombination depending on Eg of charge can be promoted. (B) shows a PNP transistor of L-W-L. The thickness of W is 100 Å to 5 μ. (C) shows an NIP structure of L-W-L. (D) shows a PIN structure of W-W-L. The thickness of W_1 and W_2 are 10 Å to 1 μ and 100 to 5 μ, respectively. Thus, it is expected that the device is used for a photo cell or a solar cell of highly efficient conversion efficiency (15 to 50%). (E) shows an NPN transistor of W-W-L and (F) shows a PNP transistor of L-W-W.

Fig. 4 shows structures particularly useful for a photo cell or a solar cell. (A) is NP_NP type where $Eg(21) > Eg(22) > Eg(23) > Eg(24)$ and is four-layer structure of W-N. PN junction is provided in two semiconductors having different Egs to efficiently attain photoelectric conversion according to the wavelength of incident light. $Eg(21)$ is adjusted to wavelength of 0.2 Å to 0.5 μ. $Eg(24)$ is 1.1 eV of silicon. The thickness of semiconductors (22) and (23) is 0.01 Å to 1 μ which is thin enough compared to the diffusion length of carrier. With the above structure, the photoelectric conversion efficiency could be improved to 25 to 30%. At the temperature of 100°C, the reduction rate was only about 20 to

30%. (B) has $\text{PI}_1\text{I}_2\text{N}$ structure. E_g (25) is also adjusted to wavelength of 0.2 to 0.5 μ . E_g (28) is 1.1 eV of silicon. Semiconductors (26) and (27) are intrinsic or substantially intrinsic to light. The same dopant is added to semiconductors (26) and (27) and the amount of the dopant of the semiconductor (26) is larger than that of the semiconductor (27). (27) is GaAlAs or SiC. Si is doped to (26) and (25). The atomic concentration of Si doped to (26) was 5 to 50% and that doped to (25) was 5 to 30%.

In the above description, the semiconductor device of the present invention comprises two semiconductors of different conductivity types having different energy bands. However, a semiconductor device also falls within the scope of the present invention which comprises two semiconductors of the same conductivity type, that is in a consistent impurity concentration of P-type or N-type, wherein the E_g thereof varies, and the variation of the E_g is either continuous or by stages.

Fig. 4(C) shows an embodiment as a light emitting element. In this case, two pockets (30) and (31) were provided with respect to an electron and a hole. Due to recombination of charge at the boundary, light of certain wavelength depending on E_g was emitted. Such a four-layer structure of P⁺P-N-N⁺ or P-P⁺N-N⁺ can be embodied by just introducing or not introducing reactive gas. Thus, such an element can be mass-produced easily, and a substantially which illuminates letters, num-

bers, or symbols can be also easily made by applying a selective etch-to-a surface light source. In addition, the embodiment shown in Fig. 4(C) may be regarded as the combination of the embodiment shown in Fig. (E) and that shown in Fig. (F). The photoelectric conversion efficiency of the light emitting element was in the order of 3 to 10%, which is two to five times better than that of a conventional light emitting diode using monocrystalline PN junction. The element is characterized in that, by providing various values of E_g , it can emit not only light of specific wavelength but also continuous light or white light.

What should be added as the dopant may be decided with reference to Figs. 2 to 4 according to the object of the application. However, this is only means to industrially popularize the present invention.

Further, in the present embodiment, a reflection reducing film in a photosensitive device such as a solar cell is $\lambda/4$ depending on n (where n is refraction index of semiconductor), but this may be used as insulator of low class silicon nitride or low class silicon oxide (SiO or SiO_x) by increasing sufficiently the amount of the dopant. Still further, it is needless to say that Schottky junction may be provided on the upper surface using conductive semiconductor (such as SnO_2).

As can be seen from the above description, according to

the present invention, a semiconductor is shown with silicon as its main element. However, the present invention is not limited to silicon, and the gist of the present invention is that, even the other semiconductor is made of germanium or silicon carbide, or is a compound semiconductor such as GaAs or GaAlAs, Eg can be appropriately controlled according to the applied semiconductor device. Further, it is also the gist of the present invention that, in order to practice the appropriate control of Eg, a non-single-crystalline semiconductor to which oxygen or halogenide such as chlorine was added at the concentration of 0.1 to 200% for neutralizing Ns was used as the base material, and, as necessity requires, oxygen, nitrogen, carbon, and so on stoichiometrically at the concentration of 10^{15} to 10^{22}cm^{-3} were added to said substrate, for example, 0.1 to 80% for carbon, 0.01 to 10% for nitrogen, and 10^{15} to 10^{20}cm^{-3} for carbon, so as to vary stepwise or continuously. Thus, even semiconductors having different Egs were junctioned to each other, Ns due to lattice defects and so on could be suppressed on the interface. Still further, it is also the gist of the present invention that the conductivity of a semiconductor such as P type, N type, and I type and the value of the conductivity is determined by selecting the kind of dopants and by adjusting the amount of the dopants, and that the semiconductor device was produced using glow discharge or vacuum chemical vapor deposition (CVD) in conjunction with

usage of high-frequency energy with which the semiconductor device could be continuously mass-produced. As a result, it was revealed that the thickness of one semiconductor could be freely controlled within the range of 0.01μ to 10μ , that dopants of a P type or an N type semiconductor could be controlled within the range of 10^{14} to 10^{22}cm^{-3} , and that multiple junction, i.e., a plurality of PN junction, PI junction, NI junction, PNP, or PIN provided in one semiconductor, could be easily made. In addition, the present invention is remarkably characterized in that it leads to industrially totally new field of application of a semiconductor device because, according to the present invention, for example, a semiconductor device can be continuously mass-produced in the same reactor.

In particular, when roll system is applied to the production of a semiconductor device, by using print technology in mounting electrodes on the upper surface and on the lower surface of the roll, the production cost can be lowered to 1/100 to 1/10000 of the conventional production cost.

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 shows energy band of conventional hetero-junction. Figs. 2 to 4 show embodiments of the present invention.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭55-29154

⑫ Int. Cl. 31/04 識別記号 ⑬ 延長整理番号
H 01 L 31/04 6655-5F
29/46 7638-5F

⑭ 公開 昭和55年(1980)3月1日

発明の数 3

審査請求 有

日本特許出願公報は、本件の特許権を有する者

(全 7 頁)

⑮ 半導体装置

⑯ 特 願 昭53-102516
⑰ 出 願 昭53(1978)8月23日
⑱ 発明者 山崎舜平

東京都世田谷区北烏山7-21-21
21

⑲ 出願人 山崎舜平

日本通運の支店 東京都世田谷区北烏山7-21-2

主な特徴として、(1)半導体装置の構成部品等が複数組合せられ、各構成部品の電気的接続が、複数の接続端子によって行われる。(2)複数の接続端子は、各構成部品の外側に設けられる。(3)複数の接続端子は、各構成部品の外側に設けられる。

明細書

1 発明の名称

半導体装置 (以下「本発明」といふ)

2 特許請求の範囲

請求項第一項において、半導体装置は、基板上に異なつたエネルギーバンドを有する少なくとも2つの非単結晶半導体の境界または境界領域において、前記の少なくとも2つの半導体の化学量論比を変えることにより、前記エネルギーバンドが遮断または実質的に遮断した半導体層を設けることを特徴とする半導体装置。

請求項第一項において、半導体の内面にはPN接合、PI接合、NI接合、PP接合、NN接合、II接合またはショットキ接合を少なくとも1つ有することを特徴とする半導体装置。

請求項第一項において、光照射がなされる面より底面方向に向つて光吸收力を有する半導体層のエネルギーバンドは、熱説明を有する半導体層のエネルギーバンドまたは実質的に削減したことと特徴とする半導体装置。

3 発明の詳細を説明

本発明は、具をつたエネルギーバンド (以下エネルギーバンドまたはエネルギーバンドをも総称してEgと簡単のため記す) を有する2つの非単結晶の半導体の境界または境界領域において、前記2つの半導体の化学量論比を変えることにより、エネルギーバンドの伝導帯 (以下CBという) または価電子帯 (以下VBという) が遮断または実質的に遮断した構造を有する半導体層を設けることを特徴とする半導体装置に関するものである。

本発明は、非単結晶半導体の内面または具をつたエネルギーバンドの内面に、2種類以上の組合により発光をせしめること、またはこの組合により光を遮断して光起電力を発生せしめる半導体装置に関するものである。

本発明はかかる非単結晶半導体を可動性フィルム状基板に設け、低コスト化高効率生産化を目的とした半導体装置に関するものである。すなはち、半導体装置に関するものである。

本発明は、2つの具をつたエネルギーバンドをもつた半導体層の内面または外側に、前記2つの半導体の境界または境界領域において、PN接合、PI接合、NI接合またはショットキ接合を少なくとも1つ有することを特徴とする半導体装置。

主結合の如き異種結合、NN結合、PP結合、する。

11 接合の如き構造接合またはその多重接合を有せしめる半導体装置に関する。

さらに本発明はかかる結合部に光を照射することにより光起電力を発生せしめ、フォトセル特に太陽電池を構成せしめること、またはかかる結合部に電流を流すことにより特定の波長の

本発明は2つの半導体の境界またはその近傍またはPN接合、PI接合、NI接合、ショットキ接合またはその多重接合等の接合またはその近傍において、境界、接合に無因する特定の界面単位を構成することなく、またはこの単位が実用上十分電気的に無視できる、いわゆる実質的に存在せぬ状態を構成する半導体装置に関する。さらにこれらのために界面単位または電荷の再結合中心を中心または相殺する水素、重水素の如き水素、または塩素、臭素の如きハロゲン化物を0.1~200%の濃度で添加された半導体装置に関する。

という)の界面には第1図に見られる如く不整合段階型ヘテロ接合が出来てしまつた。不整合のため他の例えば $Ga_{0.8}Al_{0.2}As$ と $GaAs$ (2)との接合にはノフナ(3)、飛び(4)に加えて界面単位(5)が発生し、この界面単位(Interface statesともいう)(以下Nsといふ)のためにこの接合部で電子またはホールのキャリアがこのNsを介して再組合をして消滅しまつた。

を介して電子とホールが得器品するいわゆる開
環状態となってしまうため、可視光等が出す熱
輻射が大きかつた。

さらにまた半導体OPN混合ダイオードの特性を
もとにした場合、逆方向特性の耐圧が高くソフ
トブレイクダウン型のダイオードになってしま

本発明に用いる2つの非半導晶の半導体は珪
素、^{シリコン}グルマニユームよりなる半導体反化珪素、
炭化グルマニユーム、珪化グルマニユームより
成るN-V族化合物半導体またはGaAs、
GaAlAs, GaP, BPその他のII-V族化合物半
導体である。

さらに本発明は異なつたEGを持つ上記半導体の少くとも2つを化学量論的に混合し、CBまたはVBをエネルギー的に連続せしめたものである。加えてこの境界または境界領域において化学論的にある程度定められた炭素、硫黄、または窒素を添加材として添加した半導体に関する。

従来、異なつたエネルギー・バンドを有する単結晶の半導体の境界を互いに接せしめた場合その境界ではいわゆるヘテロ・接合 (hetero-junction) を構成していた。例えば、GaP と GaAs とを接合させた場合、ともにそれらは単結晶であるためこの 2 つのエネルギー・ギャップ (以下 E_g

た。第1回(4)はN-P接合の場合であるが、N-N接合である回路においてはスペイク(6)がN(7)に加えて発生し、電子の隔壁となつてその移動をさまたげてしまう大きな欠点があつた。本発明はかかるノフチ、飛び、スペイクの発生を防止する。即ち、この接合部においてエネルギーバンドにおけるC.B.、V.B.の一方または双方がエネルギー的に逐次的に変化せしめることを大きな目的とする。さらにこれまでヘテロ接合が必然的に界面での結晶格子不整のために存在していた不対結合子、結晶欠陥に原因するNoの発生を本発明は除去またはさわめて少くせしめたことを特徴とする。かかる構造即ち逐次的な接合をエネルギー・バンド的接合と定めて有していることによりこのエネルギー・バンドの差を利用する新しい半導体装置への展開がさわめて容易で可能になつた。

以下に本問題を逐題別に並びて解説する。

第一電源を有する電気、グルーミューム、及
化電気の如きアモルファス（固体のアモルファス

または5~100Åのショートレンジオーダーでの多結晶)または100Å以上の結晶性を有する多結晶構造を有する半導体(以下これらを総称して非単結晶半導体といふ)相互またはこの1つと $GaAlAs$ 等の化合物半導体との各成分を化学量論的に均等に分散して設けることを本発明の特徴とする。また本発明における均等な分散とは構成元素の量論的な活動が互いに局部的に相互作用を生ぜしめる方向になることをいう。またこの活動が均等でありかつ Eg を決める程度に規則性または結晶性を有する非単結晶半導体であることが必要である。以下に本実施例を説明する。

本実施例においては、金属、半導体または絶縁体さらにまたはガラスまたはセラミックの如き絶縁体上に金属膜等を一部または全部に被覆化させた複合等のいわゆる固い基板またはPEPプラスチック、カブトン、マイラー、ポリイミド、セルロード、塩化ビニール、ポリウレタンその他可曲性を有するフィルム状の12~200

μ特に1~10μの厚さの基板またはこの上面に金属膜を被覆化させた複合基板(いわゆるやわらかい基板)(以上を総称して本実施例では基板と称する)を用いた。この可曲性を有するフィルム状基板(柔軟な基板)は多量生産の際は、ロール構造をさせることができ、かつ基板材料がきわめて安価であるという特性を有する。加えて半導体層が単結晶の場合はロール化する場合または運搬中にクラック等による信頼性をそこなう要素が発生するが本発明に用いる半導体層はアモルファスを含む非単結晶であるため弾力性に富み理想的であつた。本発明の実施例においては、かかる基板上に例えば硅素をシリコン、シリコンニケルチタンその他の珪化物気体を用いて層状構造即ち被覆として形成せしめる。このため石英等の耐熱ガラスまたはステンレス製の反応炉の入口側にシリコン、シリコーンシリコンの如き珪化物気体と水素または塩化水素の如きヤニニアガスと、さらにリン、ヒ素の如きN型導電型の半導体中で導電性を失める不純物をフォス

ヒン、アルシンにより、またアルミニウム、ガリニーム、ボロンの如きP型の不純物を塩化アルミニウム、塩化ガリニーム、シリランにより導入できるようにした。加えてメタン、アセチレン、硅素等炭化物、窒化物、酸化物気体を導入できるようにした。また排気は真空ポンプを用い、反応炉内を0.001 torrまで真空引きができるようにした。反応炉内に基板をアセブターにて保持して入れ、反応炉を0.1~10torrに真空引きをし、そこの基板に対し1~50MHzの高周波加熱またはそれと輻射加熱と併用し、加えさらに反応性気体を加えまたは分解した。高周波エネルギーは電圧調節を促し、各不純物または半導体材料の結合率が十分化学的に動かされないように加えた。これら反応性気体は基板上に被覆となつて形成される。この際この被覆は基板の温度により温度-500°Cまではアモルファスが、また500°C~700°Cでは多結晶構造とをつた。基板が半導体を有したその上の被覆が700°C以上ではエピタキシャル成長される

場合は単結晶になるが、実験的にこれらの単結晶半導体が本発明の構造を有することは不可能であつた。本発明は非単結晶の被覆を用いることを第1の特徴としている。この非単結晶被覆に対し、リン、ヒ素の如き半導体中でN型導電型を呈する不純物を $10^{14} \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の濃度にフォスヒン(PH_3)、アルシン(AsH_3)を利用して導入すると、いわゆるN型半導体が作られる。

また他方、塩化アルミニウム($AlCl_3$)、塩化ガリニーム($GaCl_3$)またはシリラン(SiH_4)を同様の濃度にまで添加するとP型の半導体となる。またこの2種類の導電型の不純物を同時に導入し、さらに必要に応じて珪化物気体の導入を減少または中止して化合物半導体を形成し、この2つの半導体の間には本発明の Eg が適度に大境界領域を設けた。さらにこれらの不純物を全く添加しないと、其性または微量のバクタラウンドレベルの不純物の導入によるいわゆる実質的無性の半導体になつた。この非単結晶被覆には半導体を構成する材料いわゆる硅素以

外に水素、重水素または塩素の四きハロゲン化物が0.2~2.0%の濃度で添加されている。

これらは半導体層が形成された後に被覆しやすい不対結合手と結合して再結合中心の発生を抑制し、電気的に中和（不活性）する作用を有する。この水素またはハロゲン化物の半導体層の形成と同時に被膜形成層の添加は本発明を工業的に実用化するためのきわめて重要な要素であつた。

後者にあつては、被膜形成層高周波エネルギーまたはマイクロ波エネルギーにより不対結合手が助起され、化学的に活性の状態とした水素等を被膜中に導入して行なつた。実際には水素等の雰囲気中に基板上に半導体層が設けられた本発明装置を入れ、かかる電気エネルギーを加えて水素等を活性（助起）し、さらに500℃までの温度をも加えた。

これらPまたはN型の導電型を決める不純物および水素、ハロゲン化物等不純物の添加は電気的に反応性気体を活性化と同時に水素または

ハロゲン化物を活性化することにより成りする方法を本実施例では用いた。

もちろん特願昭53-86867, 53-86868（本発明人の発明による）に記す如く、半導体層を形成してしまつた後で活性水素で半導体層をアーナーしてもよいことはいうまでもない。さらに本発明の実施例においては、炭素、窒素、酸素を均等に分散して半導体中に添加した。炭素はCH₄, C₂H₆を用いた。窒素はアンモニア(NH₃), ヒドログン(N₂H₄)を、また酸素はH₂O, またはO₂とした。これら混合物としてはN₂O, NO₂, CH₃OHその他のアルコール類、CO₂, CO等を水素または塩素のキャリアガスを用いて反応炉内に導入して添加物を炭素と炭素または炭素と酸素というように2種以上添加してもよい。炭素、窒素等を半結晶の半導体被膜形成後、あとから添加しようとすると、酸化珪素(Eg=8 eV)または酸化珪素(Eg=5.5 eV)になつてしまい、絶縁物でしかなかつた。しかしこれらの添加物を珪素被膜作製と同時に電気的、また

は高周波またはマイクロ波による電気エネルギーと熱とを併用して実施することにより添加すると、これらの添加物の化学量論比に応じて半導体は1.1 eVから3 eV(SiC), 5.5 eV(Si₃N₄), 5.8 eV(SiO₂)の中間の値を得ることができた。この範囲のEgはフォトルミネッセンスまたは光吸収法により測定した。

このEgはこの化合物半導体にあつては、1.3 eV~5.5 eV（例えば、GaAs: 1.4 eV, GaAlP: 1.7 eV, GaP: 2.3 eV, AlCP: 2.3 eV）の任意の値に、Ge, Al, P, Asの化学量論比を変更することにより生成した。かかる化合物半導体と他の化合物半導体または珪素等の半導体との複合半導体とむろづつの半導体は共に非半結晶構造を有しているため、界面のみにヘテロ接合にある四き特定のONsが存在することなく、さらにエネルギー-bandは伝導帯(C, B), 積電子帯(V, B)ともにある独立階級的な遮断性（実質的に遮断）を、またはをめらかな遮断性（遮断）を有して形成させることができた。

この異なる接合部でのEgの変化の程度は、被膜形成速度0.01~1.0 μm/minと調節し、加えて添加物のドープ量をON/OP IC調整または逐段的に段階を追つて調節することにより境界が面であつたり、境界領域として巾広い遷移領域を成り立つなど異なる結果を得た。しかし重要なことは、この異なるEgの境界またはその近傍の境界領域においては、製造方法にも帰属するが、半結晶半導体のヘテロ接合にみられる格子不整等によるN₀は発生せず、またEgのエフェクトである伝導帯または積電子帯にはノット、スペイク等は存在しなかつた。または実質的に存在しないことが判明した。これはEgを化学量論比に従つて決めていることと共に、水素ヘロゲン等の中和剤を十分な量添加していくことによるものと推察される。以上は既庄
CVD（化学蒸着）法またはドーガ放電法を用いた実施例であるが、半導体の表面のごく近傍のエネルギー-bandを変更せしめようとする場合は、イオン注入法を用いて例えば炭素、窒素、酸素を半導体中に10¹⁴~10¹⁵ cm⁻²（例えば10¹⁵ cm⁻²）

の温度に100~400Kevの加速により打ち込み
注入すると500~1500Åの深さにガス分布
に従つた連続的なEgを有する半導体の接合を得
ることができた。

本発明において異なるEgを有せしめる2つの半導体の一方が、純粋な半導体であつて他方が添加物の加えられた半導体のみである必要はなく、他方はⅢ-V族の化合物半導体例えばGaAlAsPであつてもよい。また添加物によりEgを変更しようとするならば、同種の添加物がその量を変えて例えば一方が 10^{-15} ~ 10^{-14} cm $^{-3}$ 他方が 0.01 ~ 3.0 といつたように添加されれば、本発明を実施させることができる。さらにまた一方は銀素を 10^{-15} ~ 10^{-14} cm $^{-3}$ 例えば 5 ~ 10 %, 他方は銀素または銀素を 10^{-15} ~ 10^{-14} cm $^{-3}$ 例えば 5 ~ 10 %と添加物の種類を変えて行なえばよいことはいうまでもない。以上の理論および実験方法よりその結果より明らかかな如く、本発明は半導体の動作にきわめて重要な接合部またはその近傍で異なるEgの材料を接合することによって

り発生する従来期待しない要素であるノット、スピーカ等と界面固有のNOとを排除し、いかゆる異なる格子定数の材料を接合することに本質的に帰因する要素を排除したことにある。このためミクロを意味での格子不整を排除した非単結晶構造の半導体であることが本発明の重要な要旨である。かかる非単結晶構造であつて、かつ

つ再結合中心を水素またはハロゲンにより中和したため、化学量論比に応じてエネルギーギャップを連続的に変えるいわゆる連続接合を有する半導体装置を完成させることができた。

第2図はかかる場合のEgを変えた実施例である。(W)は接合部が境界となり(I1)はN型でW(WIDE) Eg(広いエネルギーギャップ)、(I5)はN(NARROW) Eg(せまいエネルギーギャップ)のP型である。境界領域(I5)、(I5')ICにおいてC、B(I5)、V、B(I5')のいずれもが連続して連移している。図は両端のP型導電型であつて、(I1)がW-Egでありまた(I4)はN-Egである。さらにまた図は同様であつて、P型の導電型である。

図はNP接合である。図は至めらかにNP接合を構成している。図は階段的なNP接合を構成している。

図はC、B(20)は過渡であるが、V、B(20')は実質的に連続した構成をしている。

第3図は1つの半導体中に2つの接合を有せしめたものである。WはW-L-WONPNトランジスタである。LのP型領域で、電荷のEgICより決められた再結合を促進させることができる。図はL-W-LのOPNPTランジスタである。Wの厚さは100Å~5μとした。図はL-W-LONIP構造であり、図はW-W-LOPIN構造である。W₁、W₂はそれぞれ10Å~1μ、100Å~5μとした。これはW層により光を屈折せしめるいわゆるフォトセルまたは太陽電池に対して高効率(15~50%)の変換効率を期待できる。図はW-W-LONPN、図はL-W-WOPNPTランジスタである。

第4図は特にフォトセルまたは太陽電池に対して高効率を構造である。WはNPNP型であり、Egとして有効を構造である。WはNPNP型であり、Eg

(21)>Eg(22)>Eg(23)>Eg(24)とW-N構造の4層構造である。この如くPN接合がEgの異なる2つの半導体中に設けられ、入射する光の波長に對応して効率よく光电変換がなされるようになっている。Eg(21)は波長で0.2~0.5μKなるようになればれでより、またEg(24)は波長の1.1eVである。半導体(22)、(23)の厚さは0.01~1μであり、キャリアの拡散長に比べて十分短くとつてある。かかる構造により光电変換効率を25~30%と実現でき、また100°CICにおいても20~30%程度減少したのみであった。図はPIN-I-N構造を有している。やはりEg(25)は0.2~0.5μの波長に合わせてある。またEg(26)は1.1eVの波長とした。半導体(26)、(27)は光に属性すらは実質的に属性でありともに添加物は(27)IC比べて(26)を増やしたのみである。(27)はGaAlAsまたはSiCとし、(24)はこれらSiを3~5.0%、(25)は5~30%の原子濃度を加することによって実現した。

以上の説明においては、2つの半導体うち異

光ではなく、連続光または白色光を発光させることもできるという特徴を有する。

この添加物は、その応用の目的により第2回～第4回において決定すればよい。しかしそれらは本発明をさらに工業的に普及せしめるための手段にすぎない。

加えて本発明において太陽電池等フォト・センシティブ・ダイバイスにおける反射防止層は $\lambda/4$ であつて。 λ は半導体の屈折率によるが、それは添加物の量をさらに十分多くして、低級塗化珪素、低級酸化珪素(SiO_2 または SiO_x)の絶縁体として用いてもよく、さらにこの上面に導電性半導体(SnO_2 等)によるショットキ接合を設けてもよいことはいうまでもない。

以上の説明より明らかになく、本発明は実施例において1つの半導体を基素を中心とした半導体を示した。しかし本発明は単に基素に限定されることはなく、他方の半導体としてゲルマニウム、炭化珪素等または $GaAs$ 、 $GaAlAs$ 等の化合物半導体であつてもその応用半導体装置に

なる導電型の半導体であつてかつ異なるエネルギー・バンド構造であることを特色として記載した。しかし同一導電型即ち一定のPまたはN型の不純物濃度であつて、かつ E_g が変化するが E_g が連続的または階段的に変化する半導体であつても本発明の主張するところである。

第4回図は発光素子とした場合である。この場合は電子およびホールに対し2つのボケット(30)(31)が設けられ、その境界での電荷の再結合により E_g に定められた波長の光を発生した。かかる4層の $PPNN^+$ 構造は單に反応性気体のガスの導入有無のみで実現できる。このため大量生産が容易であり、また面光度もさらに選択エッチを施し、文字、数字、記号を発光させる基板を作ることも容易であつた特徴を有する。加えてこの回は第3回回、回を互いに連絡した構造とみることもできる。光電気変換効率は3～10%程度これまでの半導体のPN接合を用いた発光ダイオードの2～5倍の効率を得た。この E_g を種々設けることにより、特定の波長の

従つて E_g の適当な範囲を形成することにあり、さらにこれを実用化するため N_d を中和する水素または塩素の如きヘロゲン化物が0.1～200Sの濃度に添加された非半結晶半導体に基質材料として用いたこと、さらに必要に応じてこれに酸素、窒素、炭素等の添加物を化学量論的に 10^{18} ～ $10^{20} cm^{-3}$ の範囲例えば炭素を0.1～80S、窒素を0.01～10S、さらに炭素を 10^{18} ～ $10^{20} cm^{-3}$ と階段的または連続的に変化調節して添加したこと、このため異なる E_g を有する半導体が同様してもその界面には格子不整等による N_d の発生を抑止できた。さらにP型、N型、I型の導電層およびその保護層を不純物の種類およびその量を調整して添加することにより実現したこと、加えてこれら半導体装置を多量生産可能であり、かつ連続性等の可能性を $\lambda=1$ 波長または高周波エネルギーを併用した被覆化装置(CVD)を用いて作製したことにある。その結果1つの半導体の厚さを0.01μ～10μの範囲で自由に制御可能であり、PまたはN型の不純物も 10^{18} ～ 10^{20}

cm^{-3} の範囲で制御可能であり、PN接合、PI接合、NI接合またはPNP、PIN等をさらに複数接合同一半導体内部に設けた多層接合が容易に作製できることがわかつた。加えて大量生産が同一反応炉で連続的に実施できる等、工業的に全く新しい分野への道が開けたという大きな特徴を有する。

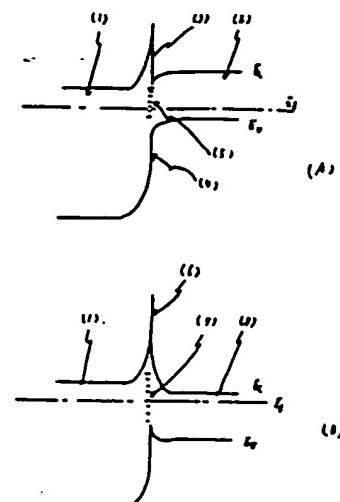
特にホール方式を用いた場合、その上下の電極を印刷技術を併用することによりこれまでの1/100～1/10000にその製造コストを下げる事も可能になつた。

4回図の簡単な説明

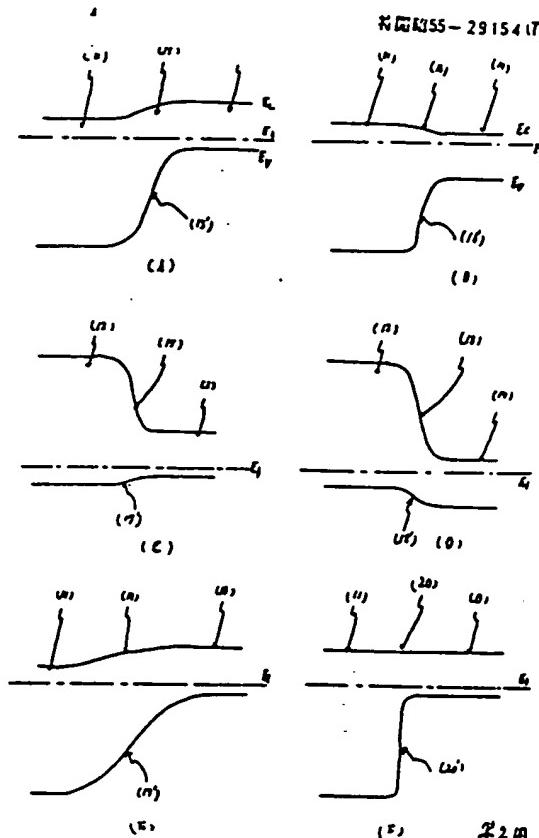
第1回は従来のヘテロ接合のエネルギー・バンド圖を示す。第2回～第4回は本発明の実施例を示す。

特許出願人

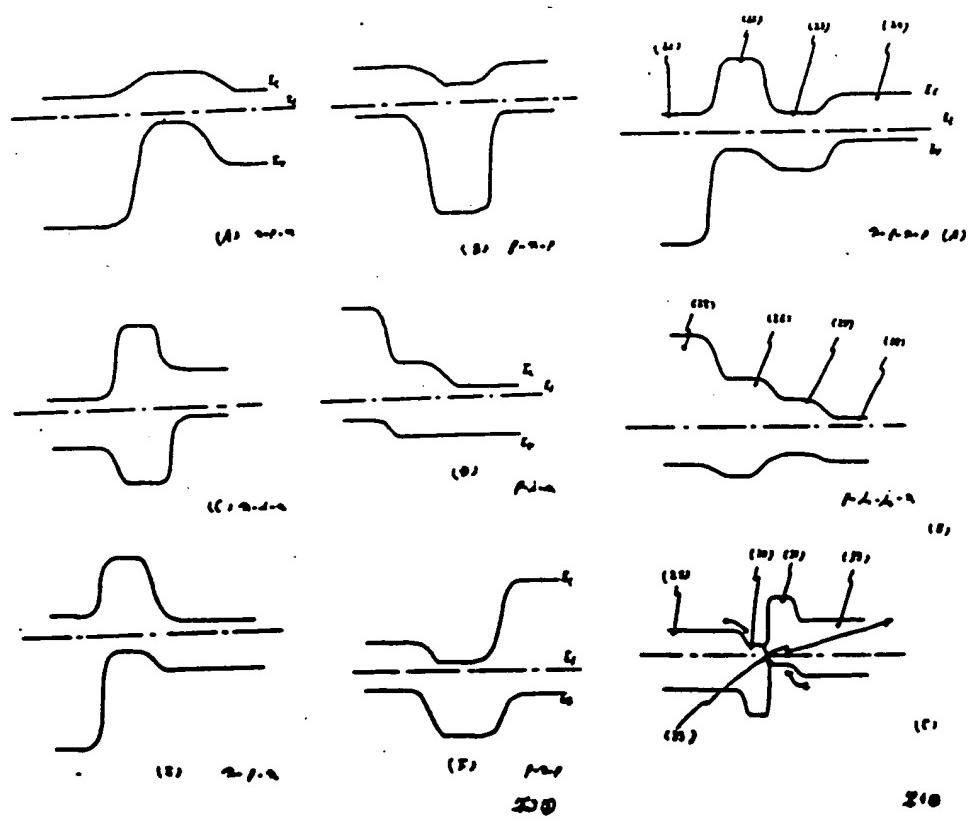
山崎秀平



牛 / 同



二四



248